

文章编号: 1000-0550(2006) 03-0456-05

# 柴达木盆地第四系脂肪酸生标的检出及其地质意义

康 晏<sup>1,2</sup> 王万春<sup>1</sup> 张道伟<sup>3</sup> 任军虎<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院地质与地球物理研究所 气体地球化学重点实验室 兰州 730000)

2 中国科学院研究生院 北京 100039 3 青海石油管理局勘探开发研究院 甘肃敦煌 736202)

**摘 要** 为研究生物气气源岩中指示细菌活动的生物标志化合物参数,对柴达木盆地涩北地区第四系泥岩样品进行了脂肪酸分析,在所分析的 16 个样品中,三个样品中检出了较完整系列的不饱和脂肪酸和较丰富的异构脂肪酸生物标志物,以及含类异戊二烯结构的酸类,对这些脂肪酸进行了详细鉴定。根据样品中不饱和脂肪酸和异构脂肪酸的组成特征,结合地质背景,认为这些不饱和脂肪酸和异构脂肪酸以及类异戊二烯酸的主要来源可能与细菌有关,它们在生物气主要生气层段出现,进一步反映样品所处地层环境有利细菌发育,可为生物气气源岩细菌发育程度提供参考指标。

**关键词** 柴达木盆地 生物气气源岩 不饱和脂肪酸 异构脂肪酸

**第一作者简介** 康晏 男 1978 年出生 硕士 地球化学

**通讯作者** 王万春 Email: lga@ns.lzb.ac.cn

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

不饱和脂肪酸、异构脂肪酸是地质体中重要的生物标志物,一般认为  $nC_{14}$ 、 $nC_{16}$ 、 $nC_{18}$  等不饱和脂肪酸来自细菌或真核藻,  $iso-C_{15}$ 、 $iso-C_{16}$ 、 $iso-C_{18}$  等异构脂肪酸来自细菌<sup>[1-3]</sup>。有学者在海相沉积物中检出了不饱和脂肪酸  $nC_{18:1}\Delta^7$ 、 $nC_{18:1}\Delta^9$ 、 $nC_{20:1}\Delta^{11}$ 、 $nC_{22:1}\Delta^{13}$  等<sup>[2]</sup>, 异构脂肪酸  $iC_{14:0}$  -  $iC_{18:0}$ 。王锐良<sup>[1]</sup> 等在现代盐湖沉积物中检出了不饱和脂肪酸  $C_{16:1}\Delta^9$ 、 $C_{18:1}\Delta^{11}$ ; 另外在某些低熟油中也有这些异构脂肪酸和不饱和脂肪酸的检出<sup>[4]</sup>。为研究指示细菌活动的生物标志化合物参数,本文对柴达木盆地涩北地区第四系生物气气源岩中的脂肪酸进行了分析,在所分析的 16 个样品中,三个样品中检出了丰富的不饱和脂肪酸和异构脂肪酸以及类异戊二烯酸类,探讨了它们的来源及生物地球化学意义。

## 1 样品与分析

样品采自柴达木盆地三湖地区涩北气田钻孔岩芯,为第四系咸水一半咸水湖泊沉积的泥岩,三个样品所处的钻井井段分别为 1 188 24~1 195 74 m, 1 215 89~1 223 72 m, 1 204~1 208 m。样品用氯仿和甲醇的混合液(3:2)浸泡 12 小时以除去岩样表面的现代污染物,然后在通风橱内自然干燥。干燥后粉

碎到 100 目,用氯仿经索氏抽提 48 小时,采用活化铜粉去除硫。氯仿沥青“A”用活化 4 小时后的氧化铝(400℃)和硅胶(150℃)的混合物过层析柱,采用精制石油醚分离饱和和烃,二氯甲烷分离芳烃,甲醇分离非烃。由于酸类极性较强,在进行色质联用仪分析时会造成质量色谱图中色谱峰的拖尾现象,所以非烃和沥青质采用 20% 三氟化硼甲醇溶液进行甲酯化。之后用乙醚萃取甲酯化后的可溶有机质,用蒸馏水分离三氟化硼,可溶有机质用色谱(GC6890N)-质谱(MSD5973N)联用仪分析鉴定。气相色谱采用 DB-5 毛细管柱(30m × 0.25mm ~ 0.25μm),程序升温 80℃-290℃,升温速率 4℃/min,40 分钟恒温,载气用高纯氮,流量 1.2ml/min,线速度 40cm/sec,MS 用 EI 源 70eV,温度为 230℃进行离子化。杆温 150℃,GC-MS 系统在全扫描模式下运作,扫描范围为 m/z 20~750。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不饱和脂肪酸(甲酯)和异构脂肪酸(甲酯)的检出

在三个泥岩样品中,检出了一系列不饱和脂肪酸(甲酯)和异构脂肪酸(甲酯)(图 1 图 2 图 3 表 1),以及类异戊二烯酸(甲酯)如法呢酸(甲酯)( $iC_{15:0}$ )、

国家重点基础研究发展规划项目(2001CB209102);国家自然科学基金项目(批准号 40072049);中国科学院兰州地质研究所创新基金项目资助成果。

收稿日期:2005-07-01; 收修改稿日期:2005-09-10

植烷酸(甲脂) ( $i-C_{20,0}$ )。它们的鉴定是根据色谱保留时间和质谱图特征, 与标准图库 us NIST02L 进行对照, 并根据文献报道的色谱保留时间和质谱图进行比较。

2.2 不饱和脂肪酸和异构脂肪酸的来源及生物地球化学

不饱和脂肪酸一般被认为是真核藻和细菌输入的标志, 在古盐湖沉积物、现代海洋沉积物、和低熟油中都发现了  $nC_{16,1}$  和  $nC_{18,1}$  不饱和脂肪酸<sup>[12,41]</sup>。不饱

和脂肪酸  $nC_{16,1}\Delta^9$  在微藻中非常丰富<sup>[5]</sup>, 被认为是真核藻的输入标志。张国赏等<sup>[6]</sup> 在细菌中检出了  $nC_{18,1}$  不饱和脂肪酸, 王锐良等<sup>[1]</sup> 认为,  $nC_{16,1}$  和  $nC_{18,1}$  两个不饱和脂肪酸, 在盐湖相沉积的特殊环境下, 可能主要来自细菌、真核藻等低等生物, 尽管高等植物也含这两个化合物。另外不饱和脂肪酸  $nC_{16,1}/nC_{18,1}$  比值, 对于硅藻纲和金藻纲生物体可达 10 和 4 而某些菌类该比值却很低, 如可产生顺十八碳烯酸的菌种  $nC_{16,1}/nC_{18,1}$  值仅为 0.02 左右<sup>[7]</sup>。

表 1 异构脂肪酸(甲脂)和不饱和脂肪酸(甲脂)系列化合物的鉴定

Table 1 Identification of unsaturated and xenobiotic- branched fatty acids ( as methyl esters)

峰号	化合物	分子离子峰	基峰	特征离子峰	标样编号	符合率	参考文献
1	iso-C <sub>14,0</sub>	242	74	41 55 87	8371#	87%	
2	iso-C <sub>15,0</sub>	256	74	41 55 69 87 97	9227#	58%	Gong C R, 2000
3	anteiso-C <sub>15,0</sub>	256	74	43 55 69 87 97	92252#	87%	Gong C R, 2000
4	iso-C <sub>16,0</sub>	270	74	43 55 87 97	10072#	89%	
5	$nC_{16,1}\Delta^7$	268	55	41 74 87	9934#	99%	Gong C R, 2000
6	iso-C <sub>17,0</sub>	284	74	43 55 87 97	10888#	93%	Gong C R, 2000
7	anteiso-C <sub>17,0</sub>	284	74	43 55 87	108887#	64%	Gong C R, 2000
8	iso-C <sub>18,0</sub>	298	74	43 55 67 87	116689#	86%	Gong C R, 2000
9	$nC_{18,1}\Delta^{11}$	296	55	41 69 83 97	11544#	99%	王锐良等, 1989
10	$nC_{18,1}\Delta^9$	296	55	41 69 83 97	11545#	99%	Gong C R, 2000
11	$nC_{18,2}\Delta^{13,16}$	294	55	41 87	1143#	78%	
12	$nC_{20,1}\Delta^{11}$	324	55	41 69 83 97	12995#	70%	Gong C R, 2000
13	iso-C <sub>22,0</sub>	312	74	43 55 87	14287#	38%	
14	$nC_{22,1}\Delta^{13}$	352	55	41 69 83 97	142083#	91%	Gong C R, 2000
15	iso-C <sub>24,0</sub>	382	74	43 57 74 87 97	152022#	90%	
16	iso-C <sub>25,0</sub>	396	74	43 55 87	15561#	89%	
17	iso-C <sub>25,0</sub>	396	74	43 57 87			
18	iso-C <sub>26,0</sub>	410	74	43 55 87			
19	iso-C <sub>27,0</sub>	424	74	43 55 87	16093#	78%	
20	$i-C_{15,0}$	256	87	43 55 87			
21	$i-C_{20,0}$	326	101	57 74 101	130970	95%	

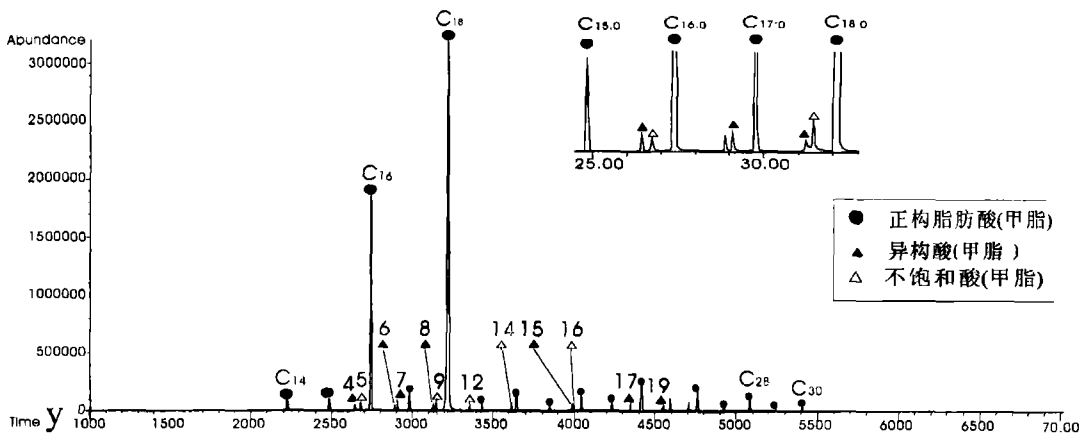


图 1 井段 1188.24~1195.74m 样品脂肪酸(甲脂) m/z 74 质量色谱图

Fig 1 Mass chromatogram for m/z 74 of fatty acids( as methyl esters) in the sample ( 1188.24~1195.74m)

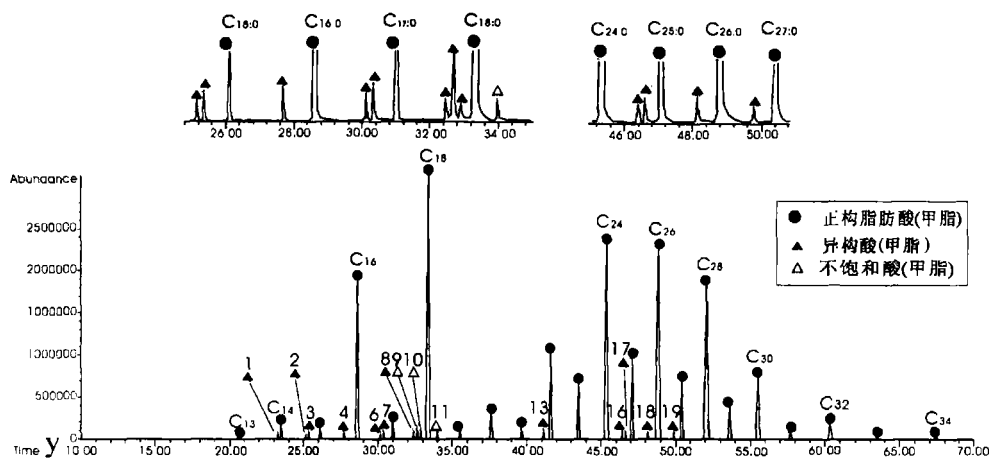


图 2 井段 1215 89~ 1223 72m 样品脂肪酸(甲酯)  $m/z$  74 质量色谱图

Fig 2 Mass chromatogram for  $m/z$  74 of fatty acids( as methyl esters) in the sample ( 1215. 89~ 1223. 72m)

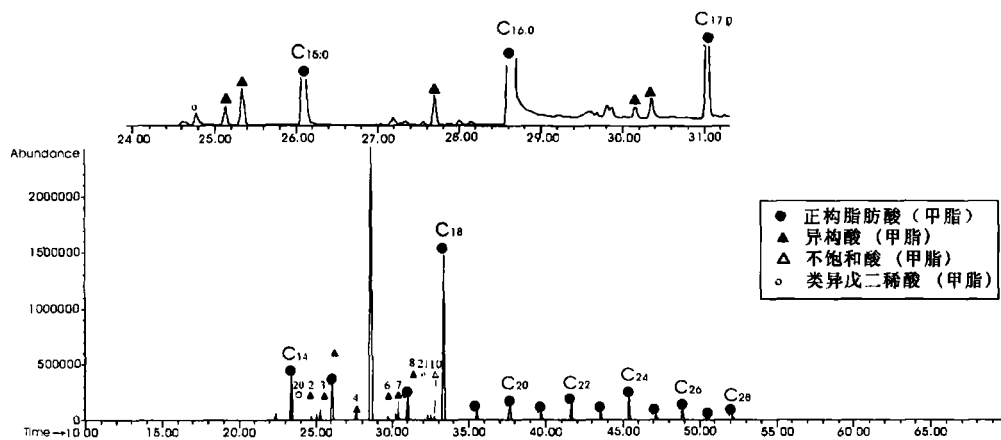


图 3 井段 1204~ 1208m 样品脂肪酸(甲酯)  $m/z$  74 质量色谱图

Fig 3 Mass chromatogram for  $m/z$  74 of fatty acids( as methyl esters) in the sample ( 1204~ 1208m)

柴达木盆地第四系生物气气源岩形成于微咸水-咸水环境, 样品处于早期成岩阶段, 为生物气源岩, 样品所处层位的盐度在 14.23%~18.21% 之间, 温度在 39~60.5℃ 之间, 处于适宜地层细菌发育的温度范围内<sup>[8]</sup>。其中一个样品中  $nC_{16:1}/nC_{18:1}$  比值为 0.25, 另一个样品中没检出  $C_{16:1}$  不饱和脂肪酸, 而检出了含量较高的  $C_{18:1}$  不饱和脂肪酸。较小的  $C_{16:1}/C_{18:1}$  比值说明这些不饱和脂肪酸可能有细菌的贡献。

绝大多数沉积物样品中  $iC_{14}$  和  $iC_{15}$  等异构脂肪酸均以低丰度存在, 一般认为, 它们都来自细菌<sup>[9~15]</sup>。本研究中检出的异构脂肪酸种类较为丰富(如表 1), 不仅检出了常见的  $iso-C_{14}$  和  $iso-C_{15}$  及  $anteiso-C_{15}$ ,  $iso-C_{17}$  及  $anteiso-C_{17}$ , 而且检出了丰富的较长碳链异构脂肪酸, 链长达到  $C_{27}$ 。这些异构脂肪酸的丰度都很低, 说明了异构脂肪酸的不稳定性和易降

解性, 与已报道异构脂肪酸的性质相同<sup>[12]</sup>。较为丰富的异构脂肪酸表明样品所处地层深度细菌发育。

在柴达木第四系不仅检出了异构酸和不饱和酸, 同时检出了含类异戊二烯结构的酸类如法呢酸和植烷酸(图 3)。有学者认为<sup>[11, 16, 17]</sup>, 含类异戊二烯结构的酸类属植烷与双植烷醚键酯类化合物, 部分存在于原始菌细胞膜中, 被认为是原始菌(archaea)包括甲烷菌、嗜热菌和嗜盐菌的生物标志化合物。这些类异戊二烯酸类的检出, 也进一步反映了样品所处地层段细菌较为发育。

对柴达木盆地涩北气田气源岩的研究表明, 涩北地区第四系下更新统七个泉组有三个主要生气层段,

范连顺等. 柴达木盆地东部第四系生物气藏条件与勘探目标选择, 1995. 6

即  $K_1 - K_5$ ,  $K_7 - K_{10}$ , 和  $K_{10} - K_{12}$ <sup>[18]</sup>。对该地区有机酸的研究也表明<sup>[19]</sup>, 有机酸在  $K_5 - K_6$ ,  $K_6 - K_7$ , 和  $K_7 - K_8$  最多, 属有利生气层。本次所分析样品的钻井深度在 1188~1223m, 属  $K_7 - K_8$  层, 正处于生物气的有利生气层。气源岩中丰富的不饱和脂肪酸, 特别是异构脂肪酸系列以及类异戊二烯酸的检出, 反映了细菌在该层段的发育, 为该层段为生物气的有利气源岩提供了更进一步的证据。

致谢 样品分析过程中得到孟仟祥研究员的诸多帮助, 在此表示衷心感谢。

### 参考文献 (References)

- 1 王锐良, 傅家谟, 盛国英, 等. 盐湖沉积物中微生物输入的脂肪酸生物标志化合物. 中国科学 D 辑, 1989, 6: 635~644 [Wang Rui liang, Fu Jianq, Sheng Guo ying *et al*. Fatty acid biomarkers source of bacteria in salt lake sediment. Science in China (Series D), 1989, 6: 635~644]
- 2 Gong C R, David J H. Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments. Santa Monica Basin, California. Organic Geochemistry, 2000, 25(9): 545~563
- 3 Maya S, Jean R D. Composition and early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments. lake Aydat (France). Organic Geochemistry, 2000, 31: 41~55
- 4 张松林, 崔明中, 李振西, 等. 盐湖相低熟油脂肪酸的组成与分布特征. 沉积学报, 1999, 17: 130~155 [Zhang Songlin, Cui Mingzhong, Li Zhenxi *et al*. Composition and distribution features of fatty acids in salt-lake immature oils. Acta Sedimentologica Sinica, 1999, 17: 130~155]
- 5 王大志, 彭兴跃, 李少菁, 等. 海水小球藻脂肪酸组成研究. 海洋科学, 1999, 4: 68~70 [Wang Dazhi, Pen Xinyue, Li Shaojing *et al*. Fatty acid composition of "Marine" Chlorella. Ocean Science, 1999, 4: 68~70]
- 6 张国赏, 吴文鹃, 潘仁瑞. 气相色谱-质谱法检测细胞脂肪酸及其在细菌鉴定上的应用. 合肥联合大学学报, 2000, 10(4): 92~96 [Zhang Guoshang, Wu Wenjuan, Pan Renru. Gas chromatographic application in detection cell fatty acid and identification bacteria. Journal of Hefei United University, 2000, 10(4): 92~96]
- 7 Teich M M. Origin of the Petrographic Constituents of Coal. Stach's Textbook of Coal Petrology. Berlin: Gebruder Borntraeger, 1982, 219~294
- 8 Hans G M. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. Applied Geochemistry, 1995, 10: 373~389
- 9 Matsuda H, Koyama T. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediment. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 41: 777~783
- 10 段毅, 崔明中, 罗斌杰, 等. 我国海洋沉降颗粒物质的有机地球化学研究—有机质通量及烃类化合物和脂肪酸分布特征. 中国科学 (D 辑), 1997, 27(5): 442~446 [Duan Yi, Cui Mingzhong, Luo Binjie *et al*. Organic geochemical studies of sinking particulate material in China sea area (I)—Organic matter fluxes and distributional features of hydrocarbon compounds and fatty acids. Science in China (Series D), 1997, 27(5): 442~446]
- 11 白清云. 土壤微生物群落结构的化学估价方法. 农业环境保护, 1997, 16(6): 252~256 [Bai Qingyun. A chemistry measurement of evaluating structure of bacteria groups in soil. Agro-environmental Protection, 1997, 16(6): 252~256]
- 12 Sun M Y, Stuart G W, Cindy L. Rates and mechanisms of fatty acid degradation in oxic and anoxic coastal marine sediments of Long Island Sound, New York, USA. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(2): 341~355
- 13 Heke R, Henrik S, Herbert C, *et al*. Microbial communities in a Wadden Sea sediment core—clues from analyses of intact glyceride lipids and released fatty acids. Organic Geochemistry, 2002, 33: 803~816
- 14 Rutters H, Sass H, Cypionka H, *et al*. Phospholipid analysis as a tool to study microbial communities. Journal of Microbiological Methods, 2002, 48: 149~160
- 15 Rutters H, Sass H, Cypionka H, *et al*. Monoalkyl ether phospholipids in the sulfate-reducing bacteria *Desulfosarcina variabilis* and *Desulfotomobacterium anigenus*. Archives of Microbiology, 2002, 176: 435~442
- 16 Holzer G, Oro J, Tomabene TG. Gas chromatographic mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermophilic bacteria. Journal of Chromatography, 1979, 186: 795~809
- 17 Schouten S, van der Maarel MEJ, Huber R, *et al*. 2,6,10,15,19-Pentamethylcosenes in *Methanobrevibacter smithii*, a marine methanogenic archaeon and *Methanosarcina mazei*. Organic Geochemistry, 1997, 26: 409~414
- 18 彭作林, 惠荣耀, 等. 柴达木盆地天然气赋存条件及资源预测. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1991, 162~232 [Peng Zuolin, Hui Rongyao *et al*. Occurrence of Nature Gas in Qaidam basin and Resources Assessment. Lanzhou: Science & Technology Press of Gansu Province, 1991, 162~232]
- 19 关平, 王大锐, 黄第藩. 柴达木盆地东部生物气与有机酸地球化学研究. 石油勘探与开发, 1995, 22(3): 41~45 [Guan Ping, Wang Dazhi, Huang Difan. The study on the characteristics and evolution regularity of product of gas under pyrolysis simulation experiments. Petroleum Exploration and Development, 1995, 22(3): 36~40]

# Identification of Fatty Acid Biomarkers in Quaternary of Qaidam Basin and Their Geological Significance

KANG Yan<sup>1,2</sup> WANG Wan-chun<sup>1</sup> ZHANG Dao-wei<sup>3</sup> REN Jun-hu<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Gas Geochemistry, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;

3. Research Institute of Exploration and Development, Qinghai Oil Field Branch, CNPC, Donghuang, Gansu 736202)

**Abstract** To study the biomarker parameters that indicate bacteria activities, fatty acids of three Quaternary mudstone samples from the north of the Sebei area of the Qaidam basin were analyzed by GC-MS. A series of unsaturated and abundant xenobiotic-branched fatty acids, and iso-prenoid acid were identified and discussed in detail. Based on the constitutes of the unsaturated and the xenobiotic branched fatty acids of the two samples and the geological background of the samples, we think that the unsaturated fatty acids, especially the xenobiotic-branched fatty acids and iso-prenoid acid were most probably derived from bacteria. The occurrence of these fatty acids in the main biogenic gas production layers indicates that there exist favourable conditions for bacteria upgrowth. The unsaturated and abundant xenobiotic-branched fatty acids and iso-prenoid acid could be used as indicators that estimate the growth of bacteria in biogenic gas source rocks.

**Key words** Qaidam basin, biogenic gas source rock, unsaturated fatty acid, xenobiotic-branched fatty acid